



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01405**

(22) Data de depozit: **15/12/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2016** BOPI nr. **11/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2013 BOPI nr. **8/2013**

(73) Titular:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• ION RODICA-MARIANA, STR.VOILA NR.3,
BL.59, ET.1, SC.3, AP.36, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• DONCEA SANDA-MARIA,
ALEEA STĂNILĂ NR.6, BL.H 10, SC.B, ET.2,
AP.29, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
EP 1132431 A1; RO 126570 B1

(54) **COMPOZIȚIE PENTRU DEZACIDIFICAREA HÂRTIEI ȘI
PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTEIA**



Invenția prezentă se referă la o nouă compoziție pentru dezacidificarea hârtiei, și la un procedeu de obținere a acesteia, utilizată pentru dezacidificarea hârtiei, prin anihilarea acidității de la 4,5 la 7,2. Sunt prezentate prepararea compoziției, procedeul de obținere a acesteia și procedeul de aplicare a acestei compoziții.

Degradarea hârtiei datorită acidității excesive (datorată acțiunii agenților chimici sau biologici) este reflectată prin apariția de tonalități galbene, însoțită de creșterea fragilității, deoarece hârtia este transformată într-o substanță foarte fragilă, ce se distruge la cea mai mică atingere. Hidroliza acidă a celulozei, ce are loc pe parcursul îmbătrânirii, reprezintă circa 95% din procesul de deteriorare, și este considerată ca cea mai semnificativă cauză de deteriorare a materialelor celulozice. Atacul acid cauzează atacul aleatoriu asupra legăturilor hemi-acetalice între diferiți constituenți ai moleculelor de celuloză. Această reacție scurtează moleculele și le slăbește în același timp, conducând la fragilizarea materialului celulozic.

Cele mai întâlnite tipuri de deteriorări întâlnite la hârtie sunt:

- creșterea acidității (datorată fie agenților poluanți, fie cernelurilor utilizate la imprimare), cu micșorarea rezistenței mecanice până la apariția de perforații. Aceasta este însoțită de erodarea și fragilizarea, subțierea și transparentizarea hârtiei;

- pătarea prin apariția de pigmentații brune, gălbui, verzi, roz, mov, portocalii, însoțite de degradări mai profunde, nesesizabile cu ochiul liber, datorate ciupercilor și în special pigmentilor difuzibili produși de acestea;

- „foxing-ul” sau apariția de pete roșcate-cafenii de 0,5...5 mm diametru, datorate tot ciupercilor și, în special, încetării acțiunii acestora. Aceste pete de foxing pot fi produse și de mucegaiuri, care în general trăiesc neobservate în hârtie, și devin vizibile prin mirosul iute și culoarea cafenie marcată, ce apar la permeabilizarea hârtiei.

Procesele de eliminare a acidității hârtiei sunt cunoscute și ca dezacidificare a hârtiei. În pofida cercetărilor efectuate până în prezent, problema dezacidificării hârtiei este departe de a fi rezolvată integral. Unele metode de dezacidificare în masă au fost dezvoltate și îmbunătățite, dar, cu toate acestea, nu se poate afirma că vreuna dintre acestea satisface pe deplin criteriile de calitate recomandate în domeniu, cum ar fi preselecția materialului ce urmează a fi restaurat, preuscarea, durata tratamentului, efectul cernelurilor, culoarea, copertile, neutralizarea acidității hârtiei, pH-ul final, rezerva alcalină, riscurile la care este supus restauratorul și cititorul, impactul asupra mediului, costurile echipamentului și costul tratamentului.

Descoperirile în domeniu existente până în acest moment sunt:

- brevetul german **DE 19921616 (A1)**, în care se prezintă o metodă de neutralizare a acidității hârtiei istorice, utilizând o dispersie de carbonat de calciu sau carbonat de magneziu (1,2 procente de masă), cu stabilizator de acid organic în ciclohexan. Dar această metodă utilizează solvent organic (ciclohexan, cu grad ridicat de inflamabilitate și toxicitate), existând pericolul aprinderii materialului (cărții) supuse tratamentului. În plus, materialul tratat se usucă greu și poate căpăta, pe anumite porțiuni, aspecte de brunificare;

- brevetele **AU 2003215817** și **WO 03082742**, intitulate: Proces de preparare a nano- și microparticulelor oxizilor și hidroxizilor metalelor tranziționale și din grupa a II-a, nano- și microparticulele astfel obținute, și utilizarea lor în industriile ceramică, textile și de hârtie, în care sunt prezentate doar metodele de sinteză ale acestor nanoparticule, menționându-se potențiala lor aplicare în domeniile mai sus menționate;

- brevetul **US 2005042380 (A1)**, intitulat: Suspensie bazică, preparare și proces de deacidificare a hârtiei, în care sunt abordate suspensii bazice de tip Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , CaO , SnO , SnO_2 , PbO , Pb_2O , Pb_2O_3 , BiO , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 sau amestecuri ale acestora, precum și hidroxizii acestora, cu dimensiuni cuprinse între 10 nm și 500 nm, și procedurile de dezacidificare a hârtiei prin imersarea materialelor papetare în băi cu suspensii ale oxizilor și bazelor mai sus menționate. Această metodă are ca efect secundar depolimerizarea celulozei, datorită condițiilor alcaline puternice;

- în lucrarea „**Conservarea și restaurarea înscrisurilor și cărților**”, autori: **Carmen Crespo și Vicente Vinas**, sunt abordate mai multe metode de restaurare a hârtiei deteriorate, printre care și utilizarea de hidroxid de calciu și hidroxid de magneziu, dar barbotate în soluție de dioxid de carbon, astfel încât pe suprafața hârtiei să se formeze un strat de carbonat al celor două metale mai sus menționate. Metoda are ca dezavantaje: formarea de carbonați, sub formă de strat solid, distribuit neuniform și ușor de exfoliat de pe suprafața hârtiei, utilizarea de dioxid de carbon ce poate să conducă la formarea de acid carbonic, fapt ce ar crește aciditatea hârtiei tratate, cu efecte distructive accentuate asupra hârtiei supuse tratamentului, iar carbonații formați putând acoperi pigmentii utilizați la figuri sau desene pe hârtia respectivă, producând decolorarea acestora și îngreunând revigorarea culorii acestora; 1
- lucrarea „**Nanoparticulele de $Mg(OH)_2$: Sintează și aplicații în conservarea hârtiei**”, autori: **Giorgi, R., Bozzi, C, Dei, L, Gabbiani, C, Ninham, B. W., Baglioni, P. Langmuir 21, 8495-8501 (2005)**, prezintă metode alternative de preparare a $Mg(OH)_2$ și influențele reactanților asupra calității acestui hidroxid, precum și utilizarea acestuia în dezacidificarea unor probe de hârtie, prin transformarea lui la suprafața hârtiei tratate în carbonatul corespunzător; 3
- lucrarea „**O nouă metodă de dezacidificare a hârtiei bazată pe hidroxid de calciu dispersat în medii neapoase**”, autori: **Giorgi, R., Dei, L, Schettino, C, Baglioni, P**, publicată în **Preprint of the IIC Baltimore Congress 2002, Work of Art on Paper, Books, Documents and Photographs: Techniques and Conservation, 69, Baltimore (2002)**, prezintă utilizarea hidroxidului de calciu în suspensii alcoolice. Din nefericire, hidroxizii de calciu, magneziu și bariu în soluții apoase, intens utilizați în ultimile decade, induc efecte secundare nedorite, din cauza condițiilor alcaline puternice, care provoacă depolimerizarea celulozei după aplicarea tratamentului. În plus, pentru probele de hârtie cu rezervor alcalin ce au suferit procesul de dezacidificare, CO_2 atmosferic, ca acid slab, provoacă scăderea pH-ului soluțiilor utilizate pentru dezacidificare cu mai mult de 1,5 unități de pH. La aceasta contribuie și dizolvarea ușoară a carbonaților metalelor alcalino-pământoase prezente în sistem; 5
- în cartea „**Tehnologii de preservare a cărților**”, **Congresul SUA, Biroul de promovarea tehnologiilor, Washington, D. C.**, se prezintă câteva probleme și soluțiile la aceste probleme. Un proces suplimentar fiabil, de la Preservation Technologies, Inc., utilizează MgO cu particule cu dimensiuni între 0,2 și 0,9 μm , un surfactant și perfluoroheptan ca solvent; 7
- metoda Wei T'o conduce la rezultate de dezacidificare bune, dar nu are rezultate bune în ceea ce privește omogenitatea rezervei alcaline; din cauza slabei solubilități a reactanților în metanol, aceștia produc efecte secundare asupra cernelurilor. Rezerva alcalină creată în hârtie în urma procesului este relativ slabă, astfel că, după un timp scurt, se impune repetarea dezacidificării; 9
- brevetele **US 5091111** și **US 5208072** prezintă o compoziție pentru dezacidificarea hârtiei, ce conține 0,1...20% de carbonat de metil magneziu într-un solvent organic ce nu atacă hârtia, dar impune măsuri speciale de utilizare, din cauza toxicității acestuia; 11
- brevetul **US 5770148** se referă la o metodă îmbunătățită de dezacidificare a cărților, hârtiei imprimate și a altor materiale imprimate ce conțin celuloză, prin tratarea acestora cu oxizi metalici bazici, hidroxizi sau săruri dispersate în hidrofluoreter, singuri sau în combinație cu transportori perfluorinați, în prezență de surfactanți. Rezultatele sunt, de asemenea, greu de obținut și cu precauții speciale, din cauza mediilor dispersante; 13

1 - brevetul **US 6676856** prezintă îmbunătățiri ale compoziției și metodei de conservare
a materialelor celulozice, prin utilizarea soluțiilor carbonați metalici organici multivalenți,
3 alcoolii C₁-C₄ cu un grad de umiditate mai mic de 100 ppm, și 86...99% solvent cu un grad
de umiditate mai mic de 100 ppm;

5 - brevetul **RO 126570 (A2)**, intitulat: Compoziție și procedeu de tratare, restaurare
chimică și dezinfectie biologică a suprafeței hârtiei istorice cu nanoparticule de hidroxiapatită
7 (HA), prezintă prepararea și aplicarea unei suspensii de HA 0,8% în izopropanol, pentru
restaurarea chimică și dezinfectia biologică (pentru ciupercile *Aspergillus* și *Penicillium*) a
9 suprafeței hârtiei deteriorate.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în modificarea stabilă a acidității
11 hârtiei vechi.

Compoziția pentru neutralizarea acidității hârtiei degradate, pe bază de hidroxiapatită,
13 conform invenției, este alcătuită din hidroxiapatită și carboximetil celuloză în raport 50:50,
exprimat în procente de masă, sub formă de soluție în 100 ml alcool izopropilic.

15 Procedeu de obținere a compoziției conform invenției constă din 0,2 g nanoparticule
de hidroxiapatită cu o dimensiune de 30 nm, obținute prin mojarare într-un vibrator, se
17 adaugă sub agitare energetică, la o suspensie de 0,2 g carboximetil celuloză în 100 ml de
alcool izopropilic, compoziția obținută fiind aplicată prin pulverizare pe suprafața hârtiei,
19 pentru modificarea pH-ului de la 4,5 la 7,2.

Noutatea și avantajele pe care le oferă invenția constau în:

21 - utilizarea de suspensii de nanoparticule de hidroxiapatită Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ suspen-
dată în soluție alcoolică (alcool izopropilic) de carboximetil celuloză (CMC), 50:50% (pro-
23 cente de masă), soluția fiind pulverizată pe suprafața hârtiei acide;

- depunerea pe hârtie presupune legături de hidrogen între atomii H și grupele OH
25 existente în structurile celor două componente, dar și legarea electrostatică a celor două
componente, favorizată de mediul acid al hârtiei (pH 4,5), întrucât în domeniul valorilor de
27 pH acid, ionii Ca²⁺ poziționați predilect pe suprafața HA vin în contact cu ionii COO²⁻ de la
suprafața CMC, formând perechi ionice - COO²⁻ Ca²⁺. Din acest motiv, CO₂ atmosferic nu mai
29 are capacitatea de a reacționa cu niciuna dintre cele două componente, riscul de transfor-
mare al pH-ului hârtiei din domeniul bazic în acid fiind practic nul;

31 - alcoolul izopropilic are o toxicitate redusă, este volatil, are tensiune superficială
redușă și este prietenos cu mediul;

33 - în comparație cu metodele existente până la acest moment, și utilizate în prezent
în multe depozite de cărți și biblioteci, compoziția hidroxiapatită: carboximetil-celuloză prepa-
35 rată de noi are următoarele avantaje:

1) nanoparticulele de HA și CMC nu sunt toxice, ele fiind recunoscute drept materiale
37 biocompatibile;

2) prezintă dezavantaje minore din punct de vedere al solventului utilizat
39 (izopropanol), comparativ cu CFC utilizat în metoda Wei t'O;

3) tratamentul cu nanoparticule al hârtiei nu este urmat de carbonatarea reactanților
41 aplicați, și nu există riscul dispariției depozitului alcalin al hârtiei, cu reapariția acidității
hârtiei.

În continuare invenția este descrisă în legătură cu fig. 1...5, ce reprezintă:

43 - fig. 1 - spectrele FTIR ale probelor de HA, CMC și HA-CMC (50:50%), cu eviden-
45 țierea legăturilor de hidrogen (a) și evidențierea legăturii COO²⁻Ca²⁺ (b);

- fig. 2 - microgramele obținute prin microscopie electronică cu baleiaj (SEM) și micro-
47 scopie de forță atomică (AFM) ale mostrelor de hârtie netratate (cadrele stânga a, b), pre-
cum și ale mostrelor de hârtie pulverizate cu HA:CMC 50:50% (în izopropanol) (cadrele
49 dreapta a, b);

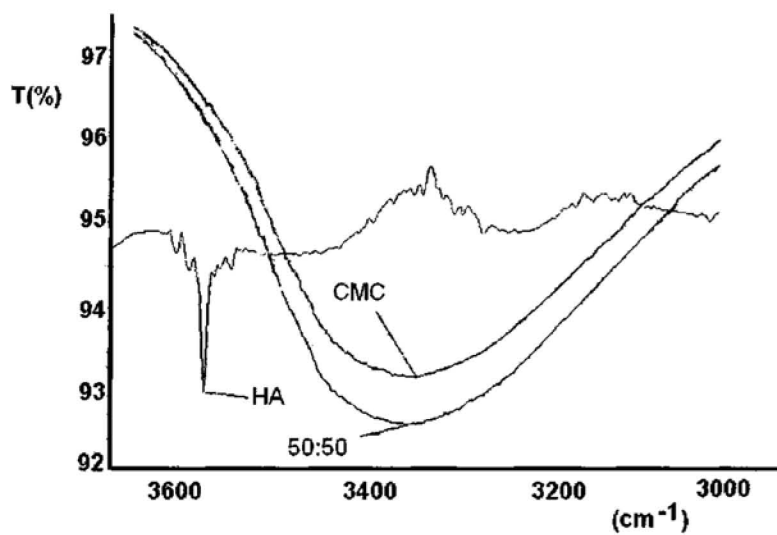
- fig. 3 - topologia AFM a hârtiei netratate;	1
- fig. 4 - topologia AFM a hârtiei după tratamentul cu HA:CMC = 50:50% în izopropanol;	3
- fig. 5 - aspectul vizual al unei mostre de hârtie acidă înainte (stânga) și după tratamentul cu HA:CMC = 50:50% în izopropanol (dreapta).	5
Pentru această invenție s-a utilizat hidroxiapatită (HA) sub formă de nanoparticule, preparată prin mojararea într-un vibrator a unei pulberi de hidroxiapatită, până ce aceasta a atins dimensiuni de circa 30 nm.	7
În scopul evitării scăderii rezervei alcaline a hârtiei supuse dezacidificării, HA sub formă de pulbere nanometrică a fost amestecată cu o soluție de carboximetil-celuloză (CMC) în alcool izopropilic în proporție de 50:50% (procente de masă), iar suspensia obținută este aplicată pe suprafața hârtiei deteriorate de atacul acid.	11
Prin utilizarea carboximetil-celulozei (CMC), se urmărește supraactivarea suprafeței hidroxiapatitei (HA) prin intensificarea legăturilor de hidrogen și a legăturilor electrostatice între cele două componente, și netezirea suprafețelor de hârtie pe care este aplicată suspensia celor două componente. Pe de altă parte, grupele funcționale conțin perechi încărcate pozitiv de ioni de calciu și clustere de șase atomi de oxigen încărcăți negativ, asociați cu tripleți de cristale fosfat, generând cristale columnare hexagonale, cu un raport ideal Ca:P = 1,67. Ionii Ca, P și grupele hidroxil sunt poziționate pe suprafața HA. La contactul cu CMC are loc și o interacție electrostatică între ionii Ca^{2+} ai HA cu anionii carboxil din structura CMC, care nu este o interacție de schimb ionic clasică, fiind mult accentuată în mediu acid [Bernardi, G. <i>Chromatography of proteins on hydroxyapatite, Methods Enzymol</i> 22, 32-339 (1971)]. Aceasta înseamnă că, în mediul acid al hârtiei degradate, cele două componente vor forma o pulbere compactă atât între ele, cât și cu suportul papetar (hârtia).	13
În invenția noastră, cele două componente ale amestecului HA:CMC, la contactul primar, interacționează numai prin legături slabe de hidrogen, această interacțiune fiind vizibilă în spectrul FTIR prin lărgirea benzilor grupării OH din domeniul $3000\ldots 3500\text{ cm}^{-1}$.	15
Depunerea pe hârtie cu aciditate ridicată (pH 4,5) favorizează și legarea electrostatică a celor două componente, întrucât în domeniul valorilor de pH acid, ionii Ca^{2+} poziționați predilect pe suprafața HA vin în contact cu ionii COO^{2-} de la suprafața CMC. Legătura electrostatică formată stabilizează cele două componente și neutralizează în acest fel pH-ul hârtiei pe care se pulverizează (vizibilă și prin banda 1460 cm^{-1} din spectrul FTIR, atribuită perechii ionice - $\text{COO}^{2-}\text{Ca}^{2+}$). Din acest motiv, CO_2 atmosferic nu mai are capacitatea de a reacționa cu niciuna dintre cele două componente, riscul de transformare al pH-ului hârtiei din domeniul bazic în acid fiind practic nul.	17
Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției.	19
Exemplu	21
Operațiile efectuate, de tratare a porțiunilor îngălbenite, decolorate și fragilizate ale hârtiei, sunt următoarele:	23
- desprăfuirea mecanică, operație efectuată, care s-a realizat cu o pensulă moale, în nișă cu ventilație slabă;	25
- îndreptarea prin mijloace mecanice a filelor supuse tratamentului cu o pensulă moale și cu un fălțuitor de os;	27
- curățarea mecanică uscată: cu praf de gumă și radieră;	29
- îndepărtarea depozitelor de ceară cu bisturiul;	31
- 0,2 g HA sub formă de pulbere nanometrică au fost amestecate cu 100 ml alcool izopropilic, conținând 0,2 g carboximetil-celuloză (CMC) 50:50% (procente de masă), iar suspensia obținută este aplicată prin pulverizare pe suprafața hârtiei deteriorate. Pulverizarea suspensiei de HA:CMC se face prin mișcări rotative, în cercuri succesive, de la stânga la dreapta și de sus în jos;	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47
	49

1 - hârtia respectivă este lăsată să se usuce în atmosferă la temperatura camerei,
astfel încât să se realizeze legături între nanoparticulele pulverizate și fibrele degradate de
3 celuloză, din constituția hârtiei, iar hârtia să capete consistență și rezistență. Uscarea filelor
respective durează 24 h pe rastel, la temperatura camerei;

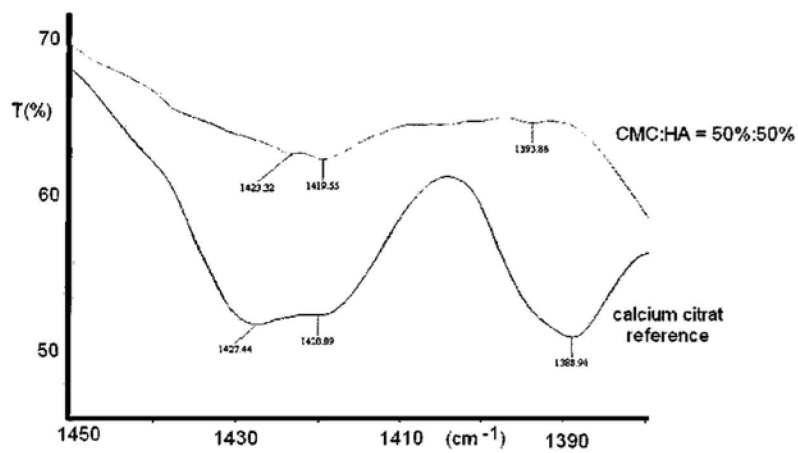
5 - în urma aplicării jetului uniform de HA-CMC în alcool izopropilic, și uscării, hârtia a
fost supusă unor analize fizico-chimice precum: FTIR, microscopia electronică cu baleiaj
7 (SEM) și microscopia de forță atomică (AFM). S-a putut observa, pe de o parte, topologia
nanoparticulelor de hidroxiapatită în suspensie de CMC, dimensiunea acestora, dar și
9 omogenitatea stratului de hidroxiapatită: carboximetil celuloză pulverizat pe mostra de hârtie;

11 - eficiența compoziției prezentate în această invenție este determinată prin măsurători
de pH. Pentru măsurarea pH-ului, s-au cântărit 0,5 g de hârtie netipărită, s-au supus defibri-
lării prin ultrasonicare (timp de 15...20 min) cu un ultrasonicator, în eprubete speciale, închise
13 etanș. După defibrilare, valoarea pH-ului a fost măsurată continuu, până la o valoare con-
stantă. Măsurătorile au fost efectuate în triplicat. Pentru determinarea pH-ului s-a utilizat un
15 pH-metru cu electrod de sticlă metrologizat. Dacă, la contactul primar între compoziția
pulverizată și hârtie, pH-ul a fost 4,5, după tratarea hârtiei, pH-ul acesteia a devenit 7,2.
17 Acesta a fost stabil mai multe luni, fără a surveni vreo modificare vizuală a hârtiilor tratate.

- | | |
|--|--------|
| | 1 |
| 1. Compoziție pentru neutralizarea acidității hârtiei degradate, pe bază de hidroxiapatită, caracterizată prin aceea că este alcătuită din hidroxiapatită și carboximetil celuloză în raport 50:50, exprimat în procente de masă, sub formă de soluție în 100 ml alcool izopropilic. | 3
5 |
| 2. Procedeu de obținere a compoziție pentru neutralizarea acidității hârtiei degradate, caracterizat prin aceea că 0,2 g nanoparticule de hidroxiapatită, cu o dimensiune de 30 nm, obținute prin mojarare într-un vibrator, se adaugă, sub agitare energetică, la o suspensie de 0,2 g carboximetil celuloză în 100 ml de alcool izopropilic, compoziția obținută fiind aplicată prin pulverizare pe suprafața hârtiei, pentru modificarea pH-ului de la 4,5 la 7,2. | 7
9 |



(a)



(b)

Fig. 1

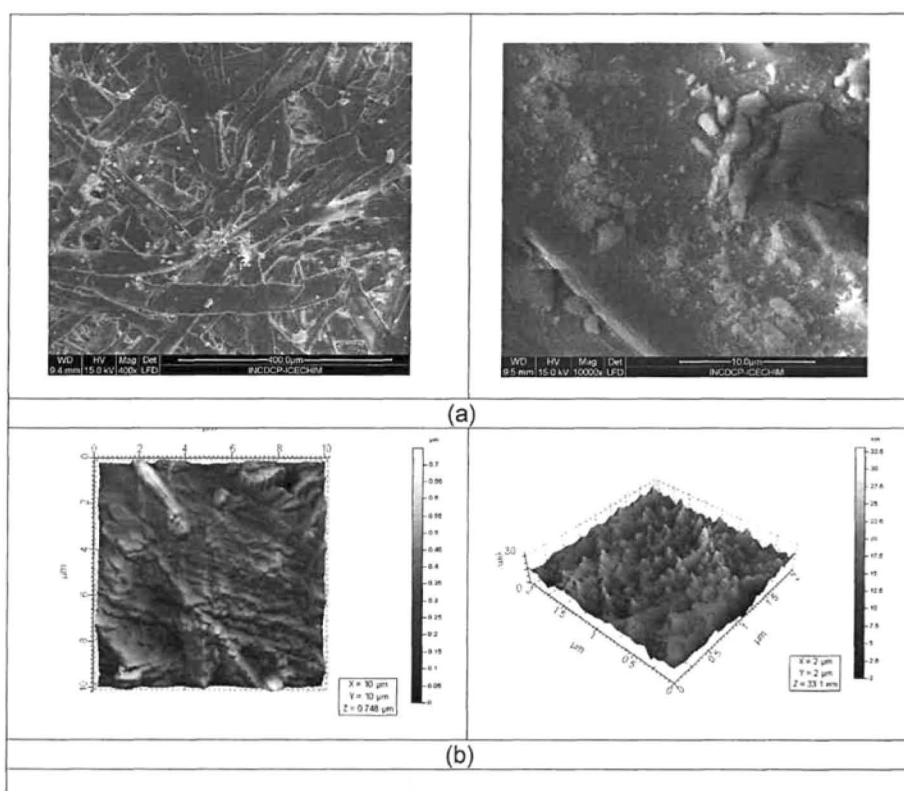


Fig. 2

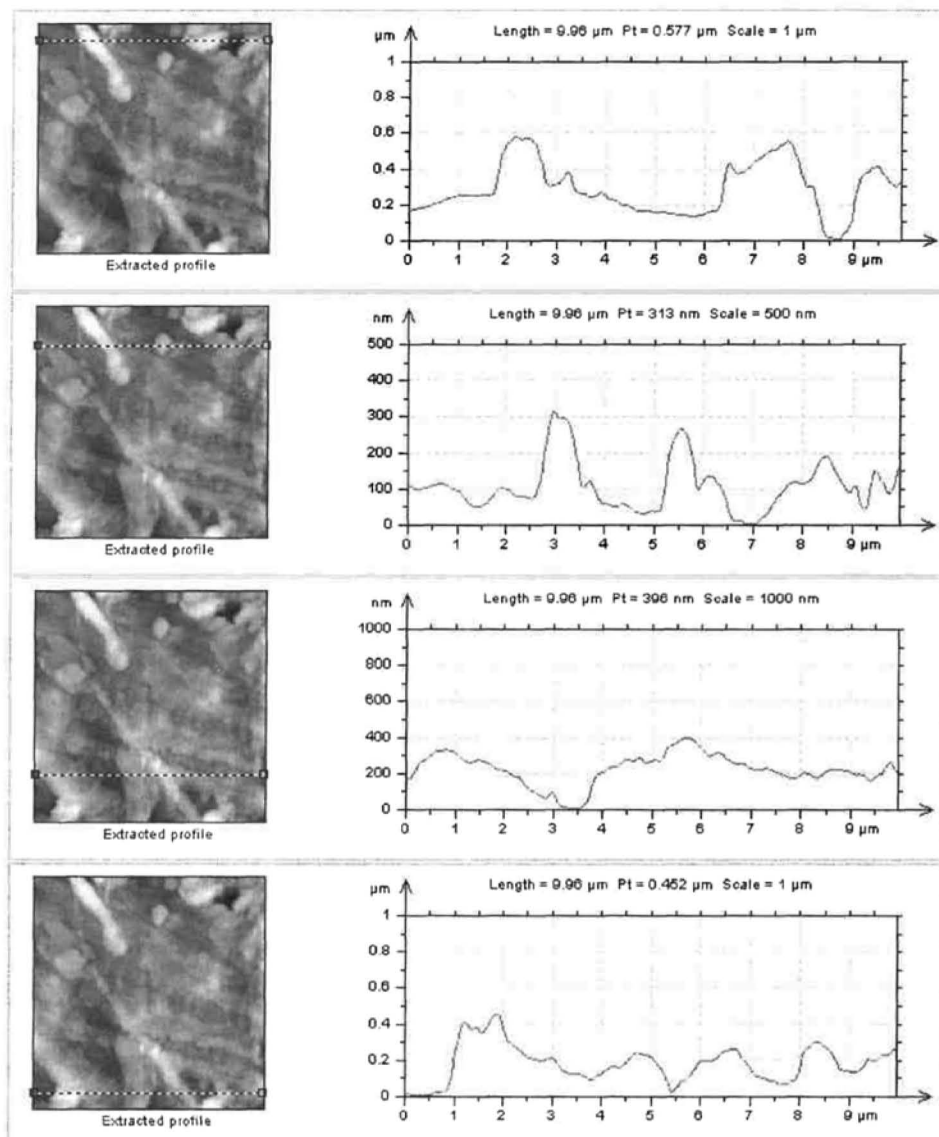


Fig. 3

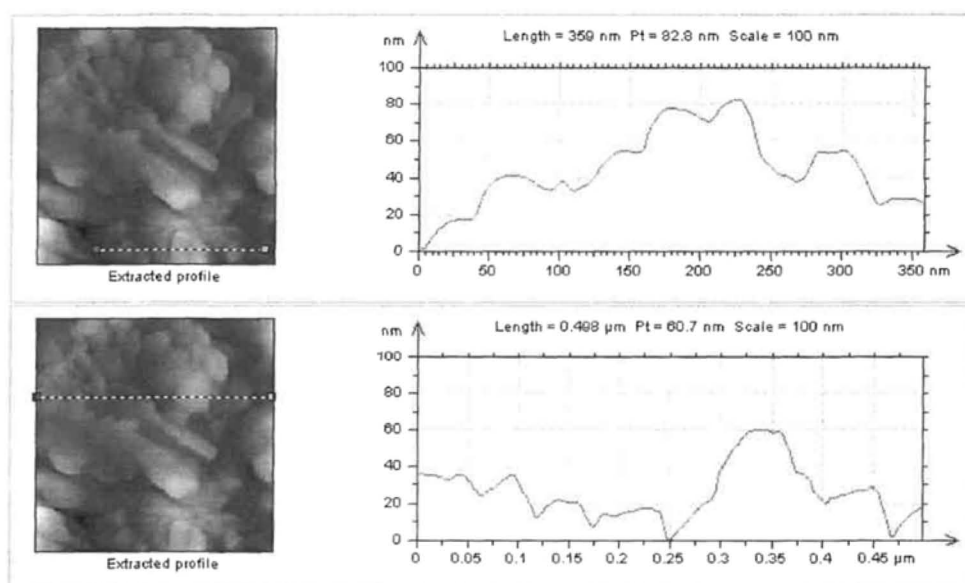


Fig. 4



Fig. 5



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 530/2016